

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09302220 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 11 . 97**

(51) Int. Cl

C08L 75/06
C08G 18/66
C09J175/06

(21) Application number: **08120183**

(22) Date of filing: **15 . 05 . 96**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor:
TANAKA HIROKI
YAMADA TSUTOMU
TAMAKI YOSHIFUMI

(54) **WATER-BASED POLYURETHANE RESIN
COMPOSITION AND ADHESIVE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a one-pack water-based polyurethane resin adhesive which, without being heated or otherwise treated during bonding, gives an adhesive film having excellent high-temperature adhesiveness.

SOLUTION: A polyester polyol obtained from a carboxylic acid ingredient and a glycol ingredient is reacted with an isocyanate compound and a chain extender comprising a 6-20C compound having a 2-10C side chain and an active- hydrogen group to obtain a polyurethane resin having hydrophilic groups, which is dispersed in an aqueous medium.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302220

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/06	N F X		C 0 8 L 75/06	N F X
C 0 8 G 18/66	N E U		C 0 8 G 18/66	N E U
C 0 9 J 175/06	J F D		C 0 9 J 175/06	J F D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-120183	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月15日	(72) 発明者	田中 寛樹 大阪府泉大津市東助松町3-3-31-401
		(72) 発明者	山田 勉 大阪府堺市和田東976-2-407
		(72) 発明者	玉木 淑文 大阪府泉大津市池園町13-36-301
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン樹脂組成物及び接着剤

(57) 【要約】

【課題】 接着時に加熱処理等をせずに優れた耐熱接着性を有する一液型の水性ポリウレタン樹脂接着剤を提供する。

【解決手段】 カルボン酸成分とグリコール成分とから構成されるポリエステルポリオールとイソシアネート化合物と炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物からなる鎖伸長剤とを反応させて得られる親水性基含有ポリウレタン樹脂を、水性媒体中に分散させた水性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボン酸成分とグリコール成分とから構成されるポリエステルポリオールとイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させて得られる親水性基含有ポリウレタン樹脂を水性媒体中に分散させてなる水性ポリウレタン樹脂組成物において、鎖伸長剤として炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物を使用することを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素含有化合物の活性水素含有化合物が、グリコールであることを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】グリコールが、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールであることを特徴とする請求項2記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】親水性基が、カルボン酸塩基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項5】イソシアネート化合物を、水性ポリウレタン樹脂固形分に対して20～40重量%使用することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項6】炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素含有化合物を、水性ポリウレタン樹脂固形分に対して0.2～20重量%使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項7】水性ポリウレタン樹脂組成物のポリウレタンが、ポリウレタンウレアであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項8】請求項1～7のいずれか1項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物を含んでなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ塩化ビニル（以下PVCという）基材、特に可塑剤を含有するPVC基材に対する密着性、及び耐熱接着性に優れた水性ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水性ポリウレタン樹脂は単独であるいは他の水性樹脂と混合して接着加工分野で使用されている。例えばPVCシートと各種木質ボードとの接着には、PVC基材に対する耐熱接着性を改良する目的で、酢酸ビニルエマルジョンあるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAという）エマルジョンに水性ポリウレタン樹脂が配合されて使用されている。

【0003】またこれらの配合物は架橋剤を使用しないで、一液型接着剤として使用されることもあるが、現状

では、更に高温での耐熱接着性を改良する目的で、エポキシあるいはアジリジンなどの架橋剤を併用して二液型接着剤として使用されている。

【0004】しかし、これら架橋剤を併用する二液型接着剤においては、架橋により耐熱接着性は付与されるものの、二液タイプであるために作業性に劣る問題があり、また温度などの加工条件により架橋速度が変化する問題がある。

【0005】一般的に、水性ポリウレタン樹脂の耐熱性を向上させる手法として、ポリウレタン樹脂の凝集力を向上させる方法があり、例えばハードセグメントの含有量を増加させることにより耐熱性を向上させることが知られている。

【0006】しかし、これらハードセグメント含有量の高い水性ポリウレタン樹脂では、ポリウレタン樹脂としての耐熱性は高いものの、前記PVC基材との接着加工において、特に加熱処理工程を含まない、常温でウェットラミネート加工される化粧合板などの加工においては、特に可塑剤を含んだPVC基材との接着性が著しく悪く、これらのポリウレタン樹脂接着剤では耐熱接着性を十分に付与できないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のPVC基材の接着加工用水性ポリウレタン樹脂に見られる上記欠点を解消する水性ポリウレタン樹脂組成物、すなわち架橋剤を使用する必要のない一液型で使用でき、かつ特に常温でのウェットラミネート加工においても耐熱接着性を発現する水性ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、鎖伸長剤として炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物を使用することにより、上記課題が解決されることを見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、カルボン酸成分とグリコール成分とから構成されるポリエステルポリオールとイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させて得られる親水性基含有ポリウレタン樹脂を水性媒体中に分散させてなる水性ポリウレタン樹脂組成物において、鎖伸長剤として炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物を使用することを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物を提供するものであり、好ましくは炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物の活性水素含有化合物がグリコールである水性ポリウレタン樹脂組成物であり、好ましくは親水性基がカルボン酸塩基である水性ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の鎖伸長剤の炭素数2～10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6～20である活性水素基含有化合物としては、以下に述べるグリコールやジアミン等が挙げられる。

【0011】グリコールの例としては、2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、2-ペンチル-2-プロピル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-ヘキシル-1，3-プロパンジオール、2-エチル-1，3-ヘキサンジオール等を挙げることが出来る。

【0012】また、ジアミンの例としては、N-ヘキシルプロパンジアミン、N-ヘブチルプロパンジアミン、N-オクチルプロパンジアミン、N-エチルヘキサメチレンジアミン、N，N'-ジエチルヘキサメチレンジアミン、N，N'-ビス（1，1-ジメチルエチル）-1，2-エタンジアミン、N-（1-メチルエチル）-1，3-プロパンジアミン等を挙げることができる。

【0013】これらの活性水素含有化合物として好ましいものは、前記グリコールであるが、グリコールの中でも、特に好ましいものとしては、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオールを挙げることができる。

【0014】これらの活性水素基含有化合物に対し、炭素数が1の側鎖を有する活性水素基含有化合物を用いた場合は、得られるポリウレタン樹脂の凝集力が強すぎるため、低温でのPVC密着性が低下し、逆に炭素数が11以上の側鎖を有する活性水素基含有化合物を用いた場合は、得られるポリウレタン樹脂の凝集力が低下しすぎるため耐熱性が低下し、いずれの場合も耐熱接着性が低下する。

【0015】また、側鎖の炭素数が2～10であっても分子全体の炭素数が5以下であると、得られるポリウレタン樹脂の凝集力が強すぎるため、低温でのPVC密着性が低下し、逆に分子全体の炭素数が21以上の場合には、得られるポリウレタン樹脂の凝集力が低下しすぎるため耐熱性が低下し、いずれの場合も耐熱接着性が低下する。

【0016】さらに、ポリウレタン樹脂に含まれる活性水素基含有化合物の量は特に限定されないが、0.2～20重量%が適当である。活性水素基含有化合物の量が0.2重量%未満の場合は樹脂の凝集力が強すぎるため、低温でのPVC密着力が低下し、20重量%より多い場合には樹脂の凝集力が弱すぎるためいずれの場合も耐熱接着性が低下する。より好ましい量は0.5～15重量%である。

【0017】また、本発明で用いられるイソシアネート化合物としては、例えば2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，

2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメトキシ-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、3，3'-ジクロロ-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、1，5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、それぞれ単独で、もしくは併用して用いられる。

【0018】ポリウレタン樹脂に含まれるイソシアネート化合物の量は特に限定されないが、10～50重量%が適当である。イソシアネート化合物の量が50重量%より多い場合には樹脂の凝集力が強すぎるため低温でのPVC密着性が著しく低下し、逆に10重量%未満の場合には得られるポリウレタン樹脂の凝集力が弱すぎるため耐熱性も低下し、いずれの場合も耐熱接着性が低下する。より好ましい量は20～40重量%である。

【0019】本発明で使用するカルボン酸成分とグリコール成分とから構成されるポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300～6，000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、2-ペンチル-2-プロピル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-ヘキシル-1，3-プロパンジオール、2-エチル-1，3-ヘキサンジオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1，4-シクロヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1，3-シクロペンタンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、2，5-ナフタレンジカ

ルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体; p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルの他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステルが挙げられる。

【0020】これらポリエステルポリオール平均分子量としては、500~5,000、好ましくは800~2,000の範囲のものが使用される。本発明の水溶性ポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールを主成分としたポリウレタン樹脂であるが、本発明の特徴を阻害しない範囲内で、その他のポリオール成分を併用しても構わない。かかるその他のポリオール成分としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール等が挙げられる。

【0021】本発明のポリウレタン樹脂に親水性基を導入するために用いられる原料としては、例えば、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつカルボン酸の塩、スルホン酸の塩、カルボン酸基、スルホン酸基のいずれかの官能基を含有する基本的にイオン性を有する化合物、あるいは分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつエチレンオキシドの繰り返し単位からなる基、エチレンオキシドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキシドの繰り返し単位からなる基を含有するノニオン性の化合物が挙げられる。

【0022】かかる親水性基含有化合物としては、例えば2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール; 2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール; エチレンオキシドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、ポリマー中に少なくとも1個以上の活性水素を含有する分子量300~20,000のポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシアルキレン共重合

体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられ、これらを単独で、もしくは組み合わせて使用される。

【0023】これらの親水性基の中で、特にカルボン酸の塩からなるアニオン性基が好ましい。本発明の水溶性ポリウレタン樹脂の製造で用いることのできる中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基; トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基が挙げられる。酸基を中和する時期としては、カルボン酸基含有活性水素含有化合物をウレタン化反応する前、ウレタン化反応中、あるいはウレタン化反応後のいずれでも構わない。

【0024】鎖伸長剤としては、本発明の前記炭素数2~10の側鎖を有し、かつ全体の炭素数が6~20である活性水素含有化合物の他に、更にこれ以外の活性水素含有化合物を併用することができる。この化合物としては、例えばポリエステルポリオールの原料として用いたグリコール成分; グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物; エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 2-シクロヘキサレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルエタノールアミン、アミノヘキシルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、アミノプロピルプロパノールアミン、アミノヘキシルプロパノールアミン等のジアミン類; ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン類; ヒドラジン類; 酸ヒドラジド類等のポリアミン化合物が挙げられ、これら単独であるいは組み合わせて使用される。

【0025】本発明の耐熱接着性を付与するためには、これらの鎖伸長剤の中で、特にポリアミン化合物を併用してポリウレタンウレアとすることが好ましい。本発明の水溶性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法としては、従来からよく知られているいずれの方法でもよい。例えば、次のような方法が挙げられる。

【0026】①ポリエステルポリオール、親水性基含有化合物、特定の分岐鎖を含有する活性水素含有化合物、及び必要に応じてその他の鎖伸長剤を、ポリイソシアネート化合物と反応させて得られた親水性基含有ポリウレタン樹脂又はポリウレタンウレア樹脂の有機溶剤溶液又は有機溶剤分散液に、必要に応じて中和剤を含む水溶液

を混合し、必要に応じて脱溶剤する方法。

【0027】②ポリエステルポリオール、親水性基含有化合物、特定の分岐鎖を含有する活性水素含有化合物、及び必要に応じてその他の鎖伸長剤を、ポリイソシアネート化合物と反応させて得られた親水性基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤を含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後水を混合して水に分散させた後、ポリアミン化合物と反応させ、更に必要に応じて脱溶剤して水性ポリウレタンウレタ樹脂を得る方法。

【0028】③ポリエステルポリオール、親水性基含有化合物、特定の分岐鎖を含有する活性水素含有化合物、及び必要に応じてその他の鎖伸長剤を、ポリイソシアネート化合物と反応させて得られた親水性基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤及びポリアミン化合物を含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後ポリアミン化合物を含む水溶液と混合して、更に必要に応じて脱溶剤して水性ポリウレタンウレタ樹脂を得る方法。

【0029】上記ポリウレタン樹脂あるいは末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、従来公知の方法で製造される。例えば、ポリウレタン樹脂の製造においては、ポリイソシアネート化合物と活性水素含有化合物が、イソシアネート基と活性水素基の当量比を1.1:1~0.8:1好ましくは1.05:1~0.9:1の比率で反応させて得られる。また末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの場合は、ポリイソシアネート化合物と、ポリアミン化合物を除く活性水素活性水素含有化合物が、イソシアネート基と活性水素基の当量比を1.1:1~3:1好ましくは1.2:1~2:1の比率で反応させて得られる。この場合の反応温度は、通常20~120℃、好ましくは30~100℃にて行われる。

【0030】これらの反応は通常反応系の反応制御あるいは粘度低下等の目的で有機溶剤を使用して行われるが、無溶剤下にて行なうこともできる。かかる有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。かかる有機溶剤は、最終的に得られる水性ポリウレタン樹脂から蒸留除去する場合は、蒸留除去が容易な比較的沸点が低いものを用いることが好ましい。やむ終えず沸点100℃以上の有機溶剤を使用しなければならない場合においてもその使用量は必要最小限に止めることが好ましい。

【0031】本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物をもとに水性接着剤を調整するに際しては、各種の添加剤等を併用することができる。添加剤としては、ロジンエマ

ルジョン、テルペン樹脂エマルジョン、石油樹脂エマルジョン等の粘性付与樹脂；ウレタン系、アルカリ増粘型の各種増粘剤；トルエン、キシレン等の有機溶剤；カーボンブラック、クレー、タルク、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤；シリカゾル、アルミナゾル等の添加剤；アルキレングリコール誘導体等の造膜助剤；シランカップリング剤；界面活性剤；レベリング剤；酸化防止剤；消泡剤；沈降防止剤；減粘剤；可塑剤；顔料、染料；難燃剤；潤滑剤等が挙げられる。

【0032】また本発明の水性接着剤には、必要に応じて、他の水分散体を任意に配合することができる。かかる水分散体としては、例えば、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系、アクリル-ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系等の水分散体が挙げられる。

【0033】本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物並びに水性接着剤組成物は、従来品のように架橋剤を併用しなくても、優れた耐熱接着性を付与する1液タイプとして使用できるが、更に高レベルの耐久性、例えば耐熱性、耐溶剤性、耐水性、耐湿熱性、耐候性等を付与させるために、架橋剤を使用することができる。

【0034】架橋剤としては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、ポリカルボジイミド化合物、ポリオキサゾリン化合物等を挙げることができる。

【0035】本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物並びに水性接着剤組成物が適用される基材としては、PVC、ナイロン、ポリエステル、ABS、ポリウレタン等の各種プラスチック、PE、PP、TPO等のオレフィン基材、繊維製品、合皮製品、あるいはアルミニウム、銅、鉄、ステンレス等の金属、紙、木材、MDF等の木質ボード、合板、ガラス等が挙げられるが、特に可塑剤を含有したPVC基材に対する接着剤として有用である。

【0036】本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物並びに水性接着剤組成物の使用方法としては、前記添加剤等を配合して所定の濃度、粘度に調整した後、ロールコーター、ナイフコーター、スプレー等により前記被着体に塗布した後、湿潤状態のままで前記被着体とラミネートする方法が挙げられるが、それ以外にも該樹脂組成物あるいは該接着剤組成物を被着体に塗布した後、一旦乾燥させ、加熱下前記被着体とヒートシールする方法でも使用できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を更に具体的に説明するため、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に

限定されるものではない。なお、実施例中「部」は「重量部」を表す。

【0038】（実施例1）温度計、攪拌機、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた反応器中に平均分子量2,000の1,4-ブタンジオール/アジピン酸のポリエステルポリオール100部を加え、減圧下120~130℃で脱水を行なったのち40℃まで冷却し、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール55部、2,4-トリレンジイソシアネート116部、メチルエチルケトン158部を加え窒素ガスを導入しながら2時間沸点反応させたのち60℃まで冷却し、平均分子量2,000の1,4-ブタンジオール/2,2-ジメチロールプロピオン酸/アジピン酸のポリエステルポリオール（酸価：39.1、水酸基価：43.3）166部を加えて60℃で2時間反応させて末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液を得た。次に、ピペラジン16部、トリエチルアミン12部をイオン交換水579部に加えたものをホモキサーで高速攪拌しながらそこへホモポリマーの溶剤溶液を徐々に添加して水性ポリウレタン樹脂組成物を調整した。さらに、共沸下でメチルエチルケトンを除去し水性ポリウレタン樹脂組成物aを得た。この樹脂の特性値を表1に示す。次いで、この樹脂にノニオン系増粘剤を混合して粘度25,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表1に示す。

【0039】（実施例2）温度計、攪拌機、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた反応器中に平均分子量2,000の1,6-ヘキサジオール/ネオペンチルグリコール/アジピン酸のポリエステルポリオール100部を加え、減圧下120~130℃で脱水を行なったのち40℃まで冷却し、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール9部、2,4-トリレンジイソシアネート45部、メチルエチルケトン87部を加え窒素ガス*

ネオペンチルグリコール	34部
2,4-トリレンジイソシアネート	106部
1,4-ブタンジオール/アジピン酸 のポリエステルポリオール（平均分子量2,000）	100部
1,4-ブタンジオール/2,2-ジメチロールプロピオン酸/ アジピン酸のポリエステルポリオール（平均分子量2,000、 酸価：39.1、水酸基価：43.3）	152部
ピペラジン	14部
トリエチルアミン	11部
メチルエチルケトン	140部
イオン交換水	534部

（比較例2）下記の原料から、実施例2と同様にして、水性ポリウレタン樹脂組成物dを得た。この樹脂の特性値を表1に示す。また、同様にこの樹脂を増粘させ粘度28,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性※

1,4-ブタンジオール	4部
2,4-トリレンジイソシアネート	43部

*を導入しながら2時間沸点反応させたのち、60℃まで冷却し、2,2-ジメチロールプロピオン酸8部を加えて70℃で2時間反応させて末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液を得た。次に、ピペラジン8部、トリエチルアミン6部をイオン交換水276部に加えたものをホモキサーで高速攪拌しながらそこへホモポリマーの溶剤溶液を徐々に添加して水性ポリウレタン樹脂組成物を調整した。さらに、共沸下でメチルエチルケトンを除去し水性ポリウレタン樹脂組成物bを得た。この樹脂の特性値を表1に示す。次いで、この樹脂にノニオン系増粘剤を混合して粘度30,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表1に示す。

【0040】（実施例3）エチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョン（EVA）としてエバディックEP-11〔固形分52.5-54.0%；大日本インキ化学工業（株）製〕50重量部を5.6%アンモニア水で中和したものと水性ポリウレタン樹脂組成物a50重量部を混合し、ノニオン系増粘剤を混合して粘度30,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0041】（実施例4）水性ポリウレタン樹脂組成物bについて実施例3と同様にEVAを混合し増粘させ粘度34,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0042】（比較例1）下記の原料から、実施例1と同様にして、水性ポリウレタン樹脂組成物cを得た。この樹脂の特性値を表1に示す。また、同様にこの樹脂を増粘させ粘度24,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0043】

※を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0044】

1, 4-ブタンジオール／ネオペンチルグリコール／アジピン酸

のポリエステルポリオール（平均分子量2,000）

100部

2, 2-ジメチロールプロピオン酸

7部

ピペラジン

8部

トリエチルアミン

6部

メチルエチルケトン

84部

イオン交換水

266部

（比較例3）水性ポリウレタン樹脂組成物cについて実施例3と同様にEVAを混合し増粘させ粘度30,000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0045】（比較例4）水性ポリウレタン樹脂組成物dについて実施例3と同様にEVAを混合し増粘させ粘度31000mPa・sとしたものについて耐熱接着性を耐熱クリープ性試験により評価した結果を表2に示す。

【0046】＜性能評価＞耐熱クリープ性試験は以下の＊

＊ように行った。300×150mmのボードにゴムローラーを用いて増粘させた水性ポリウレタン樹脂又は水性ポリウレタン樹脂とEVAの混合物を固形分当たり2.5g塗布し直ちにPVCシートを重ねて常温で2kg/cm²、20分間プレスし、常温で1週間放置したものを150×25mmにカットし、80℃の恒温槽中に入れ180°方向に500gの荷重をかけて24時間放置し剥離距離を測定した。

【0047】

【表1】

ポリウレタン樹脂		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
特性値	固形分 (%)	43	42	41	40
	粘度(mPa S)	1180	1300	80	100
	pH	8.4	8.5	8.0	8.6
剥離距離 (mm)		9	4	>60	>60

【0048】

【表2】

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
剥離距離 (mm)	15	9	>60	>60

【0049】

【発明の効果】本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物 ※

※は、接着時に加熱処理等をしなくても優れた耐熱接着性が得られる。